



プロトン付加メタノール・水混合クラスターの赤外分光研究

| | |
|--------|---|
| 著者 | 堅田 真守 |
| 号 | 80 |
| 学位授与機関 | Tohoku University |
| URL | http://hdl.handle.net/10097/00122949 |

論文内容要旨

(NO. 1)

| | | | |
|--------------|-----------------------------|-----|----------|
| 氏 名 | 堅田 真守 | 提出年 | 平成 2 9 年 |
| 学位論文の 題 目 | プロトン付加メタノール・水混合クラスターの赤外分光研究 | | |

論文目次

第一章 序論

第二章 方法論

第三章 プロトン付加メタノール・水混合クラスターの水素結合ネットワーク構造の解明

第四章 プロトン付加メタノール・水混合クラスターのプロトン付加サイトの解明

第五章 プロトン付加メタノール・水混合クラスターのダイナミクス

第六章 総括

論文内容要旨

第一章 序論

これまでにプロトン溶媒和のモデルとして、様々な分子の単一成分プロトン付加クラスターの水素結合ネットワーク構造のサイズ依存性が調べられており、凝集相への収斂が観測されるサイズ範囲まで詳細な検討がされている。そして分子によって大いに異なる水素結合ネットワーク構造発展が見出され、水素結合配位数の違いにより解釈されてきた。そのため、次の段階として複数の異なる配位数を持つ分子が混在する水素結合ネットワーク構造のサイズ（構成分子数）依存性に興味を持たれている。最も単純なプロトン付加混合クラスターの一つとして、プロトン付加メタノール・水混合クラスターが挙げられる。この混合クラスターは過去に種々の研究方法によりその水素結合ネットワーク構造のサイズ依存性が調べられてきたが、その結論は依然として不明瞭であった。また水素結合性クラスターでは自由エネルギー中のエントロピー項を通じて異性体（水素結合ネットワーク構造）の分布比が温度に依存することが知られており、サイズ依存性だけでなく、温度依存性も解明すべき点となる。

更にプロトン付加混合クラスターでは、プロトン付加がどちらの分子（サイト）に起こるのかも興味の対象の一つである。プロトン付加メタノール・水混合クラスターにおけるプロトン付加サイトも、その水素結合ネットワーク構造と同様に強い興味を持って調べられてきたが、直接観測はなされておらず、未だに明確な決定はされていない。さらにプロトン付加サイトは水素結合ネットワーク構造と強い相関

があることから、温度依存性を評価する必要がある。

そこで本研究では赤外分光法と量子化学計算を組み合わせ、主に、①水素結合ネットワーク構造のサイズ及び温度依存性の解明、②プロトン付加サイトのサイズ及び温度依存性の解明の二点に取り組んだ。また本研究を進める上で、興味深い結果（③解離チャンネルとプロトン付加サイトの関連性、④解離チャンネルの水素結合ネットワーク構造依存性、⑤結合エネルギーの評価）が得られたため、より詳細なプロトン付加メタノール・水混合クラスターの議論を目指し、これらの解明にも取り組んだ。

第二章 方法論

水素結合ネットワーク構造のサイズ依存性を評価するためにはクラスターのサイズを厳密に選別し、赤外スペクトルを測定する必要がある。クラスターの生成には超音速ジェット法を適用した。超音速ジェット法ではクラスターは微量しか生成されず、直接吸収法の適用が困難である。そのため、赤外光吸収に伴うフラグメントイオンの生成（サイズ変化）を観測する、二段階質量分析と赤外分光法を組み合わせた手法により、赤外スペクトルを測定した。

また温度依存性を評価するためには少なくとも2点以上のクラスター温度における赤外スペクトルを測定する必要がある。通常、プロトン付加クラスターは生成時に高い内部エネルギーを持つために高温状態のクラスターが生成される。そこで、本研究では低温状態のクラスターの赤外スペクトルを測定するために、**Tagging** 法と呼ばれるクラスターの内部エネルギー抑制方法を適用した。プロトン付加サイトの解明には従来の解離フラグメント測定に頼らず、自由 OH 伸縮振動領域のバンドの帰属を行い、解析する方法を用いた。

量子化学計算は **multi-modeling approach** 法を用いた。水素結合ネットワーク構造の温度依存性を考慮して赤外スペクトルを計算し、実験との比較、検討を行った。また併せて、プロトン付加サイトの温度依存性も評価した。

第三章 プロトン付加メタノール・水混合クラスターの水素結合ネットワーク構造の解明

本章では、水1分子のみを含むプロトン付加メタノール・水混合クラスター ($H^+M_nW_1$) の赤外スペクトルを測定し、水素結合ネットワーク構造のサイズ依存性、温度依存性を議論した。赤外分光と量子化学計算との比較、検討の結果、 $n=6$ では水素結合ネットワーク構造がクラスター温度に依存して大きく変化することが明らかになった。すなわち、低温状態では二つの水素結合環を持つ **Double ring** 構造を形成し、高温状態では一つの水素結合環を含む **Single ring** 構造を形成していることが分かった。また $n=7$ の低温状態で **Multi-ring** 構造の形成が初めて確認され、高温状態では **Single ring** 構造と **Multi-ring** 構造が形成されていること、 $n=8$ の低温状態では **Multi-ring** 構造の形成、高温状態では **Multi-ring** 構造の安定性が増加していることが明らかとなった。高温でより柔軟な構造の異性体分布が増しており、温度上昇により、水素結合数が少なく高エネルギーの異性体の分布がエントロピー項により駆動されていることが確認された。一方で、 $n=9-10$ においては、測定範囲内で温度に依存せずに **Multi-ring** 構造の分布が優勢であることが分かった。これは **Multi-ring** 構造の安定性が、小サイズクラスターと比較して、より高まっていることを示している。

第四章 プロトン付加メタノール・水混合クラスターのプロトン付加サイトの解明

(NO. 3)

本章では、プロトン付加メタノール・水混合クラスター ($H+M_nW_1$) のプロトン付加サイトのサイズ依存性と温度依存性を実験、計算の両面から検討した。実験的には自由 OH 伸縮振動領域に着目しプロトン付加サイトの同定を行った。自由 OH 伸縮振動の振動数はメタノールと水で異なる。またプロトン付加サイトは、他のサイトに比べて強い水素結合能をもつため優先的に溶媒和され、自由 OH 伸縮振動バンドを示さないと考えられる。そのためプロトン付加サイトの違いによって異なる自由 OH 伸縮振動バンドが示されると予想される。すなわち、水がプロトン付加サイトである時は水由来の自由 OH 伸縮振動バンドが消滅する。一方、メタノールがプロトン付加サイトである時には水、メタノール由来の自由 OH 伸縮振動バンドが表れると期待される。自由 OH 伸縮振動の観測により決定したプロトン付加サイトを Multi-scaling approach 法による予測と比較、検討した。

$n=6$ ではクラスターが低温の時には水由来の自由 OH 伸縮振動バンドのみが観測され、高温時には水、メタノール両方の自由 OH 伸縮振動バンドが観測された。この結果はプロトン付加サイトが低温時にはメタノールであり、高温時には水、メタノール双方がプロトン付加サイトになることを示している。また計算から得られた結果は実験から得られたプロトン付加サイトの温度依存性をよく再現していた。

$n=7, 8$ の低温時には自由 OH 伸縮振動バンドが観測されなかったことから、Multi-ring 構造の形成が確認されている。Multi-ring 構造はプロトン付加サイトが水である時のみ大きく安定化するので、プロトン付加サイトは水と決定される。また高温時にはメタノール由来の自由 OH 伸縮振動バンドのみが観測された。この結果は高温時もプロトン付加サイトが水であることを示唆している。計算結果はこの結果をよく再現している。

$n=9, 10$ においては低温、高温問わず自由 OH 伸縮振動バンドが観測されなかったことから Multi-ring 構造の形成、すなわちプロトン付加サイトが水であることが明らかになった。

第五章 プロトン付加メタノール・水混合クラスターのダイナミクス

本章では $H+M_nW_1$ クラスターに関するより詳細な議論として、解離チャンネルとプロトン付加サイトの関連性、解離チャンネルの水素結合ネットワーク構造依存性を検討し、更に $H+M_6W_1\cdot Ar$ クラスターにおける水分子の水素結合エネルギーの評価を行った。

本研究で対象とした混合クラスターには水解離、メタノール解離の 2 種類の解離チャンネルが存在する。各解離チャンネルをモニターし、解離チャンネルの収率比を求めるとともに赤外スペクトルを測定した。収率比を第四章から得られたプロトン付加サイトの情報と比較、検討を行ったところ、解離に先立ってプロトン付加サイトの移動が生じている例が確認され、解離チャンネルから正確にプロトン付加サイトを決定することが困難であることが示唆された。

また異なる解離チャンネルの観測により赤外スペクトルを測定した結果、 $H+M_6W_1$ クラスターでは主要な水の解離を観測した場合と少数チャンネルであるメタノールの解離を観測した場合ではスペクトルに明らかな違いがあることが見出された。この事実は解離チャンネルによって異なる水素結合ネットワーク構造を優先的に検出していることを示唆している。具体的には、少数チャンネルであるメタノール解離の観測により、第三章で議論した水素結合ネットワーク構造とは異なり、より高エネルギーの Tree 構造が優先的に観測されていた。 $n=7, 8$ では観測する解離チャンネルにより赤外スペクトルにバンド構造の違いが見られたが、それらの違いを直接に水素結合ネットワーク構造の違いへと反映させ

(NO. 4)

ることは困難であった。 $n=9$ 、 10 では大きなバンド構造の違いは観測されなかった。これは、ほぼ単一の水素結合ネットワーク構造のクラスターが生成されているためであると予想される。

$\text{H}^+\text{M}_6\text{W}_1\text{-Ar}$ クラスターにおいて ($\text{Ar} + \text{水}$) の解離チャンネルをモニターして赤外スペクトルを測定した結果、水の結合エネルギーが $\sim 2940 \text{ cm}^{-1}$ であることが分かった。

第六章 総括

本研究ではレーザー赤外分光により、プロトン付加メタノール・水混合クラスターの水素結合構造の決定を行った。第三章では水素結合ネットワーク構造の温度依存性及びサイズ依存性の解明を行った。第四章ではプロトン付加サイトの温度依存性及びサイズ依存性の解明を行った。これらの章においては、レーザー分光の結果を **multi-modeling approach** 法による理論計算結果と組み合わせることで詳細な解析と議論を行った。第五章ではプロトン付加メタノール・水混合クラスターの赤外振動励起による解離過程に関する詳細な議論を行った。

論文審査の結果の要旨

プロトン付加水素結合クラスターはこれまでプロトン溶媒和構造の微視的モデルとして注目を集め、非常に多数の研究例が存在する。しかしそのほとんどは単一化学種のクラスターであり、混合溶媒中のプロトン溶媒和のモデルと言えるプロトン付加混合クラスターについては、その複雑さゆえ、非常に限られた研究しか行われておらず、またその結果に多くの課題を残している。しかし、プロトン付加混合クラスターの研究は混合系における水素結合構造やプロトン付加サイトの選択性など、凝集相では得がたい情報を与えるものとして期待されている。本研究はプロトン付加混合クラスターの典型例として、プロトン付加メタノール・水混合クラスターに着目し、その水素結合ネットワーク構造とプロトン付加サイトのクラスターサイズ及び温度依存性を赤外分光と理論計算の結合により解明した。

本研究では、水を1分子に限定したプロトン付加メタノール・水クラスター $\text{H}^+(\text{MeOH})_n(\text{H}_2\text{O})_1$ ($n=6-10$)を対象として、OH伸縮振動領域のサイズ選別赤外分光を行った。また、Multi-scale approachにより高効率・高精度な構造異性体探索を行い、Harmonic superposition approximationにより、異性体分布及び赤外スペクトルの温度依存性を計算した。赤外スペクトル測定を、希ガスのtagging法により異なったクラスターの温度条件で行い、理論計算との結果比較により、混合クラスターの水素結合構造と優先プロトン付加サイトの温度依存性を明らかにした。これにより、質量分析研究において提唱されていたMulti-ring構造の形成を証明し、その形成の最小サイズを決定した。また、優先プロトン付加サイトが、クラスターの温度とサイズに依存してメタノールと水の間で切り替わることを実証し、過去の解離フラグメント測定によるプロトン付加サイト推測の誤りを正した。

これらの結果は既報の諸課題を克服し、プロトン付加メタノール・水クラスターの真の姿を初めて明らかにしたものであり、プロトン付加水素結合混合系を考える上での基礎として、非常に高い重要性がある。また本研究では水素結合混合系として前例のない大きなサイズの精密解析に成功しており、方法論上でもクラスター分光研究に大きな前進をもたらしたと評価出来る。本論文は堅田真守氏が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有していることを示している。したがって、堅田真守氏提出の博士論文は博士（理学）の学位論文として合格と認める。